



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0083059
(43) 공개일자 2023년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/16 (2006.01) B32B 27/18 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01) C08J 7/04 (2020.01)
C08J 7/043 (2020.01) C08J 7/046 (2020.01)
C08J 7/048 (2020.01) C08J 7/12 (2006.01)
C09D 129/04 (2006.01) C09D 167/02 (2006.01)
C09D 7/63 (2018.01)

(52) CPC특허분류
B32B 27/16 (2021.01)
B32B 27/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0171125
(22) 출원일자 2021년12월02일
심사청구일자 2021년12월02일

(71) 출원인
한남대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 유성대로 1646 (전민동)

(72) 발명자
김극태
세종특별자치시 도움1로 105, 511동 1204호 (중촌동, 가재마을 5단지)
김남일
세종특별자치시 조치원읍 도원로 16, 119동 1103호 (자이아파트)

(74) 대리인
특허법인명륜

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 유기 및 무기 하이브리드 코팅공정과 가교공정을 이용한 가스 차단성이 우수한 투명 견과류포장 필름 및 제조방법

(57) 요약

본 발명은 공학적인 데이터 기반의 열에너지 포함한 에너지 및 물질수지 산출방식으로 필요한 수요 및 공급 임계 에너지를 분석하고 예측할 수 있는 식품산업의 단위공정에 따른 제품생산을 위한 열에너지 예측방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1

순번	가스차단 특성평가	적용시료	실험결과		적용규격
			1회	2회	
1	베리어필름 (WVTR)	4 PET/PET	6.67	6.72	ASTM F1249
2	베리어필름 (WVTR)	4 CPP/PP	1.85	1.81	ASTM F1249
3	베리어필름 (WVTR)	5 PET/PP	3.07	3.04	ASTM F1249
4	베리어필름 (WVTR)	5 PET/PET	6.96	7.05	ASTM F1249
5	베리어필름 (WVTR)	5 CPP/PP	1.85	1.81	ASTM F1249
6	베리어필름 (WVTR)	4 PET/PP	3.24	3.21	ASTM F1249
7	베리어 필름 (OTR)	5 PET/PP	30.0	29.9	ASTM D3985
8	베리어 필름 (OTR)	4 PET/PET	17.6	12.9	ASTM D3985
9	베리어 필름 (OTR)	5 CPP/PP	485.2	486.5	ASTM D3985
10	베리어 필름 (OTR)	5 PET/PET	17.1	12.4	ASTM D3985
11	베리어 필름 (OTR)	4 PET/PP	31.3	31.0	ASTM D3985
12	베리어 필름 (OTR)	4 CPP/PP	479.2	482.0	ASTM D3985

(52) CPC특허분류

B32B 27/32 (2021.01)
C08J 7/0423 (2022.01)
C08J 7/043 (2022.01)
C08J 7/046 (2022.01)
C08J 7/048 (2022.01)
C08J 7/123 (2021.05)
C09D 129/04 (2013.01)
C09D 167/02 (2013.01)
C09D 7/63 (2018.01)

명세서

청구범위

청구항 1

플라즈마 스퍼터링 처리로 표면처리를 한 PP 필름과 PET 하드코팅된 투명필름과 그 일면에 코팅되며 무기물 및 유기물로 이루어진 가스 투과 방지막이 형성된 가스 차단성 투명 필름에 있어서,

상기 가스 투과 방지막은 건식 및 습식 하이브리드 공정을 통한 두께 0mm 초과 0.2mm 이내의 복합적층박막 구조 이고,

가시광선 영역에서 상기 가스 차단성 투명 필름 기준 60% 이상의 광투과성을 갖는 가스 차단성 투명 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 가스 투과 방지막은 산화규소, 산화알루미늄, 산화티타늄, 산화탄탈륨, 질화규소, 질화알루미늄, 질화티타늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 무기물로 이루어진 것을 특징으로 하는 가스 차단성 투명 필름.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 가스 투과 방지막은 가교구조의 폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol)에 가교밀도를 높이기 위해 크로스링크제로 인산염계통의 가교제를 사용하고,

내수성을 보완하기 위해 우레탄 아크릴레이트 에멀전을 혼합하며,

발수성을 높이기 위해 알칼계통의 불소화합물을 첨가하는 유기물로 이루어진 것을 특징으로 하는 가스 차단성 투명 필름.

청구항 4

(a) 플라즈마 스퍼터링 처리로 표면처리하여 젖음(Wettability) 및 부착성능을 높인 PP 필름과 PET 하드코팅된 투명필름을 준비하는 단계;

(b) 탄화수소 결합을 포함하는 복합 무기 화합물 전구체를 소정의 산소 부분압비(산소의 부분압/복합 무기 화합물의 부분압)를 유지하면서 플라즈마 화학증착법(PECVD)으로 플라즈마 반응시켜 상기 투명필름 표면에 무기물 배리어층을 형성하는 단계; 및

(c) 상기 (b) 단계의 산소 부분압비를 높게 변화시켜 형성된 무기물 배리어층 위에 가교구조의 폴리비닐알콜을 습식 코팅하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 차단성 투명 필름의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 투명필름 표면과 상기 무기물 코팅성분 사이에 프라이머 코팅을 실시하는 가스 차단성 투명 필름의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 (b) 단계의 산소 부분압비는 1 내지 30인 것을 특징으로 하는 가스 차단성 투명 필름의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 가스 투과 방지막은 산화규소, 산화알루미늄, 산화티타늄, 산화탄탈륨, 질화규소, 질화알루미늄, 질화티타늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 무기물로 이루어진 것을 특징으로 하는 가스 차단성 투명 필름의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 가스 투과 방지막은 가교구조의 폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol)에 가교밀도를 높이기 위해 크로스링크제로 인산염계통의 가교제를 사용하고,

내수성을 보완하기 위해 우레탄 아크릴레이트 에멀전을 혼합하며,

발수성을 높이기 위해 알칼계통의 불소화합물을 첨가하는 유기물로 이루어진 것을 특징으로 하는 가스 차단성 투명 필름의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 및 무기 하이브리드 코팅공정과 가교공정을 이용한 가스 차단성이 우수한 투명 건과류포장 필름 및 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 건조식품의 산화방지, 향기보전을 위하여 기체의 유출입을 방지하기 위한 간단한 공정의 유기 및 무기 하이브리드 코팅공정과 가교공정을 이용한 가스 차단성이 우수한 투명 건과류포장 필름 및 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 기능성 필름산업은 그 범위를 정확하게 한정지을 수 있는 산업분류상의 체계적인 개념이 아니다. 기능성 필름 산업은 연포장(Flexible Packaging) 산업과 전자부품산업의 후방산업으로서 원자재를 공급하는 역할을 한다. 우리나라에서 생산되는 기능성 플라스틱필름은 크게 나누어 포장용필름과 산업용 필름으로 나눌 수 있다. 포장용 필름은 식품포장의 비중이 가장 크고 산업용필름은 전기전체제품의 부품으로 사용되는 비중이 가장 크다.

[0004] 제품을 생산하여 소비자가 소비하기까지 제품의 유통에서 기본적으로 중요한 것은 제품을 1차적으로 싸는 포장에서 시작된다. 최근에는 포장의 역할이 단순히 제품을 담아서 운송되는 수단이 아니라 소비자와의 접점에서 제품을 알리는 마케팅적 요소가 더욱 중요하게 되었다.

[0005] 건과류를 포함하는 제품은 고급 이미지를 갖고 있으면서 제품의 상품성을 높이기 위해 내용물을 보여주는 경우가 많은데 그로 인해 유통 중 제품 품질열화가 쉽게 발생한다. 종래의 건과류를 포함하는 제품의 포장필름은 제품의 품질열화를 방지하기 위하여 포장필름 중간에 주로 알루미늄 호일이나 증착 필름이 있는 재질로 사용하기 때문에 자외선에 의한 품질열화는 문제가 되지 않았다. 하지만 내용물을 보이게 하는 투명창이 형성된 필름 포장의 경우에는 무광필름을 사용하던가 표면에 무광코팅을 하여 자외선을 차단하는 기능을 갖도록 하였다.

[0006] 그러나 그러한 포장에서는 투명창을 통해 제품이 선명하게 보이지 않아 소비자들에게 제품의 신선함을 알리

기는 어려웠으며, 또한 기존의 자외선 차단성 필름은 자외선 차단하는 기능을 갖는 성분이 제품으로의 전이로 인해 식품과 직접 접촉하는 포장재에는 사용이 어려웠다.

- [0007] 고 산도식품 또는 유성식품 내용물을 채울 때 식품업계에서는 내용물의 특성에 맞는 포장 필름을 발굴하고 있는 실정이다. 이러한 기능성 필름 중에서, 가스차단 코팅플라스틱 필름은 뛰어난 가스배리어성과 방습성 등을 가지고 있어 전기·전자분야의 고부가가치용 필름 뿐만 아니라, 스낵 과자와 건조식품 등의 산화방지, 향기보전을 위한 포장 재료로서 수요가 증가하고 있다. 앞으로도 해마다 5%의 성장이 기대되는 분야이기 때문에 수요에 대응하기 위해서 제조기술의 확보가 시급하다고 사료된다.
- [0008] 수분차단포장용 필름은 식품, 음료, 약제, 산업 부품 등의 포장과 같은 분야에서 활발하게 이용 되고 있으며, 특히 식음료 포장에 있어 미생물의 성장방지, 내용물의 산화방지, 향기성분 및 용제 등의 유출방지, 기체 치환 포장이나 진공포장시 기체의 유출입 방지를 위해서 기체, 수증기 및 냄새에 대한 고도의 차단성이 요구된다.
- [0009] 그러나 기존의 제품들은 여러 가지 고분자수지를 적층시켜서 제조함으로써 두께가 두껍고 제조공정이 복잡하며 특히 가스차단성이 우수하지 못하다. 이 밖에, 분자레벨에서 개질된 고분자 차단 필름이나 일부 원료는 해당기관에서 기술수준을 인정받지 못하거나 식음료 포장물 제조에 적합하지 못하다.
- [0010] 플라스틱 필름은 유리에 비하여 산소 및 수증기 투과성이 크므로, 액정 주입, 고온공정 및 냉각 등 주위 환경의 온도변화와 압력변화에 의해 수증기 및 산소 기체가 투과하여 기포가 발생하거나 액정을 산화시켜 디스플레이의 품질을 저하시킬 우려가 있다. 따라서 디스플레이에 사용되는 플라스틱 필름의 이러한 단점을 보완하기 위하여 플라스틱 투명필름 표면에 기체 투과 방지막을 형성함으로써 수증기나 산소 기체가 투과하는 것을 최소화시키고 있다.
- [0011] 플라스틱 투명필름 위에 적용되는 기체 투과 방지막은 산소 및 수증기에 대한 투과 방지성 외에도, 높은 빛 투과율, 내용제성, 표면경도, 내열성 등이 요구되는데, 일반적으로 산화규소(SiOx), 산화알루미늄(AlxOy), 산화탄탈륨(TaxOy), 산화티타늄(TiOx) 등과 같은 투명한 무기물을 사용한다.
- [0012] 이러한 무기물 기체 투과 방지막은 일반적으로 졸-겔법, 플라즈마 화학증착법(plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD), 스퍼터링(sputtering)등의 진공증착법을 이용하여 플라스틱 필름 표면에 코팅한다. 이들 코팅 방법은 공통적으로 플라스틱 필름의 표면에 100nm 두께 이하의 박막층을 형성하여 필름의 광학적 특성에 손상을 주지 않으면서, 기체 투과를 획기적으로 감소시키는 특징을 갖는다.
- [0013] 그러나, 플라스틱 필름에 이와 같은 무기물 기체 투과 방지막을 그대로 코팅하는 경우, 무기물과 유기물의 탄성 계수(modulus of elasticity)의 차이가 매우 크므로 여러가지 문제점이 발생한다. 예를 들어, 폴리에테르술폰 필름의 경우 탄성계수가 3.7GPa인 반면 이산화규소의 경우는 70GPa, 알루미늄의 경우는 350GPa 이상의 값을 갖는다. 따라서, 무기물 기체 투과 방지막이 코팅된 플라스틱 필름이 외부의 힘에 의해 휨(bending) 작용을 받을 경우, 기체 투과 방지막과 플라스틱 필름의 계면에서 큰 내부 응력(internal stress)의 차이를 보이고, 그 차이가 크면 클수록 계면에서는 보다 큰 전단응력(shearing force)을 받는다. 이러한 전단응력의 차이는 수십 나노미터(nanometer)로 얇게 코팅된 기체 투과 방지막 내부의 균열(cracking)을 유발할 뿐 아니라, 기체 투과 방지막과 플라스틱 필름 사이에 접착력이 약할 경우 막의 박리를 유발할 수도 있다. 이러한 현상의 발생은 곧 기체 투과 방지막 기능의 상실을 의미한다.
- [0014] 따라서, 이런 단점들을 극복하기위해서 얇고 저가이며 산소/수분 차단성이 매우 우수한 유기 및 무기 하이브리드 코팅공정과 가교공정을 이용한 가스 차단성이 우수한 투명 건과류포장 필름 및 제조방법이 요구되어진다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2012-0038618호
- (특허문헌 0002) 한국 공개특허공보 제10-2004-0078329호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 건조식품의 산화방지, 향기보전을 위하여 기체의 유출입을 방지하기 위한 간단한 공정의 유기 및 무기 하이브리드 코팅공정과 가교공정을 이용한 가스 차단성이 우수한 투명 견과류포장 필름 및 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0017] 본 발명의 그 밖의 목적, 특정한 장점들 및 신규 특징들은 첨부된 도면들과 관련하여 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예로부터 더욱 명확해질 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기 문제점을 해결하기 위한 본 발명은 플라즈마 스퍼터링 처리로 표면처리를 한 PP 필름과 PET 하드코팅된 투명필름과 그 일면에 코팅되며 무기물 및 유기물로 이루어진 가스 투과 방지막이 형성된 가스 차단성 투명 필름에 있어서, 상기 가스 투과 방지막은 건식 및 습식 하이브리드 공정을 통한 두께 0mm 초과 0.2mm 이내의 복합적 층박막 구조이고, 가시광선 영역에서 상기 가스 차단성 투명 필름 기준 60% 이상의 광투과성을 갖는 가스 차단성 투명 필름일 수 있다.

[0019] 또한, 상기 가스 투과 방지막은 산화규소, 산화알루미늄, 산화티타늄, 산화탄탈륨, 질화규소, 질화알루미늄, 질화티타늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 무기물로 이루어질 수 있다.

[0020] 또한, 상기 가스 투과 방지막은 가교구조의 폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol)에 가교밀도를 높이기 위해 크로스링크제로 인산염계통의 가교제를 사용하고, 내수성을 보완하기 위해 우레탄 아크릴레이트 에멀전을 혼합하며, 발수성을 높이기 위해 알칼계통의 불소화합물을 첨가하는 유기물로 이루어질 수 있다.

[0021] 상기 문제점을 해결하기 위한 본 제조방법 발명은 (a) 플라즈마 스퍼터링 처리로 표면처리하여 젖음(Wettability) 및 부착성능을 높인 PP 필름과 PET 하드코팅된 투명필름을 준비하는 단계; (b) 탄화수소 결합을 포함하는 복합 무기 화합물 전구체를 소정의 산소 부분압비(산소의 부분압/복합 무기 화합물의 부분압)를 유지하면서 플라즈마 화학증착법(PECVD)으로 플라즈마 반응시켜 상기 투명필름 표면에 무기물 배리어층을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계의 산소 부분압비를 높게 변화시켜 형성된 무기물 배리어층 위에 가교구조의 폴리비닐알콜을 습식 코팅하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 차단성 투명 필름의 제조방법일 수 있다.

[0022] 또한, 상기 투명필름 표면과 상기 무기물 코팅성분 사이에 프라이머 코팅을 실시할 수 있다.

[0023] 또한, 상기 (b) 단계의 산소 부분압비는 1 내지 30일 수 있다.

[0024] 또한, 상기 가스 투과 방지막은 산화규소, 산화알루미늄, 산화티타늄, 산화탄탈륨, 질화규소, 질화알루미늄, 질화티타늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 무기물로 이루어질 수 있다.

[0025] 또한, 상기 가스 투과 방지막은 가교구조의 폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol)에 가교밀도를 높이기 위해 크로스링크제로 인산염계통의 가교제를 사용하고, 내수성을 보완하기 위해 우레탄 아크릴레이트 에멀전을 혼합하며, 발수성을 높이기 위해 알칼계통의 불소화합물을 첨가하는 유기물로 이루어질 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 의한 유기 및 무기 하이브리드 코팅공정과 가교공정을 이용한 가스 차단성이 우수한 투명 견과류포장 필름 및 제조방법에 의하면 플라스틱 필름과 기체 투과 방지막 사이에 가스 투과 방지막으로 무기물 및 유기물로 이루어진 버퍼층을 형성하므로써 내구성 있는 가스 투과 방지막을 구비한 플라스틱 필름을 제조할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 제조방법은 친환경적이며, 연속적인 공정으로 내구성 있는 가스 투과 방지막을 구비한 투명 플라스틱 필름을 양산할 수 있다.

[0028] 또한, 가시광선 영역에서 상기 가스 차단성 투명 필름 기준 60% 이상의 광투과성을 갖는 투명 필름을 양산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본원발명의 실시예에 따른 유기 및 무기 하이브리드 코팅공정과 가교공정을 이용한 가스 차단성이 우수한 투명 견과류포장 필름 및 제조방법의 가스차단실험 결과이다.

도 2는 본원발명의 실시예에 따른 유기 및 무기 하이브리드 코팅공정과 가교공정을 이용한 가스 차단성이 우수한 투명 견과류포장 필름의 복합코팅구조 FE-SEM사진이다.

도 3은 본원발명의 실시예에 따른 유기 및 무기 하이브리드 코팅공정과 가교공정을 이용한 가스 차단성이 우수한 투명 견과류포장 필름의 투명가스차단 광투과율 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 첨부된 도면은 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 또한 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.
- [0031] 또한, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서 본 명세서에 기재된 실시 예는 본 발명의 가장 바람직한 일 실시 예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0032] 또한, 도면 전체에 걸쳐 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 사용한다. 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 연결되어 있다고 할 때, 이는 직접적으로 연결되어 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고, 간접적으로 연결되어 있는 경우도 포함한다. 또한, 어떤 구성요소를 포함한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0033] 또한, 구성요소를 한정하거나 부가하여 구체화하는 설명은, 특별한 제한이 없는 한 모든 발명에 적용될 수 있으며, 특정한 발명에 대한 설명으로 한정되지 않는다.
- [0034] 또한, 본원의 발명의 설명 및 청구범위 전반에 걸쳐서 단수로 표시된 것은 별도로 언급되지 않는 한 복수인 경우도 포함한다.
- [0035] 또한, 본원의 발명의 설명 및 청구범위 전반에 걸쳐서 "또는"은 별도로 언급되지 않는 한 "및"을 포함하는 것이다. 그러므로 "A 또는 B를 포함하는"은 A를 포함하거나, B를 포함하거나, A 및 B를 포함하는 상기 3가지 경우를 모두 의미한다.
- [0036] PET, PP 필름의 표면특성은 각각, 플라즈마 스퍼터링 처리를 하여 표면의 상태를 친수성으로 변화시켜 코팅용액의 젖음(wettability)과 부착성능을 높인 후 코팅을 시도하였다.
- [0037] PET 또는 C-PP 필름 위에 배리어(Barrier) 조성물을 플라즈마 코팅한 이후 코팅 필름의 라미네이션 부착 평가를 실시하였다. 기본 수지의 표면의 상태가 오염이 심하거나 표면 에너지가 불균일하면 코팅액의 부착상태가 고르지 않고 액의 젖음도 나빠지게 되므로 균일한 표면을 유지하였다.
- [0038] 수계 PUD(polyurethane dispersion)함량에 따른 PET 경화 필름의 부착성능 시험에서는 유효한 가스 차단특성 결과를 얻을 수 없었지만, 기본 수지의 프라이머 표면처리 및 코로나 방전 처리 이후에 동일한 시험을 수행하여 가스 차단특성을 개선할 수 있으며 우레탄 접착제의 응용분야와 타 사업 연계 기술로 적용할 수 있다.
- [0039] 예비 접착 테스트에서 NBR(nitrile-butadiene rubber) 성분의 우수한 부착성능과 접착제 사이의 응집력이 우수하여 PET 기본수지 필름에서는 우수한 가스 차단결과를 얻을 수 있다.
- [0040] 조액의 점도조절, pH 조절, 코팅 층의 두께조절, 건조조건, 및 필름의 배리어 특성을 통해 최적의 물성을 조절할 수 있다.
- [0041] 접착 및 밀착공정에서는 식품포장용 배리어 필름의 밀봉(hermetic sealing) 및 접착(adhesiveness)을 위한 기술에서는 프라이머 코팅(Primer coating) 과정이 반드시 필요하고, 표면을 개질하는 방법을 도입하면 폴리올레핀 PE, PP 필름에서도 우수한 가스차단 결과를 얻을 수 있다.
- [0042] 수계 올레핀 공중합체인 EVA 에멀전 수용액을 차단성분과 함께 배합하여 BOPP(Biaxially Oriented Polypropylene Film), CPP(Cast Polypropylene Film), PET 포장용 배리어 필름의 접착 강도를 높일 수 있다.
- [0043] 내부 수지의 열에 의한 접합(lamination)을 시키기 위해서는 수지의 용융온도 이하에서 내부 고무상의 접착제 필름의 용융상태가 접합에 따른 밀착정도를 결정할 수 있다.

- [0044] 코팅필름의 주요물성은 배리어 필름의 특성과 함께 열융착 필름의 찢김 세기(Tear strength)정도를 정량적으로 파악하는 것이고, 품질 수준의 1차적인 시험 방법으로 접합된 시트(lamination sheet)를 손으로 당겨서 상태를 파악하여 우수, 양호, 보통, 미흡으로 구분하고 최적조건을 찾아갈 수 있다.
- [0045] 도 1은 본원발명의 실시예에 따른 유기 및 무기 하이브리드 코팅공정과 가교공정을 이용한 가스 차단성이 우수한 투명 견과류포장 필름 및 제조방법의 가스차단실험 결과이다.
- [0046] 본 발명은 플라즈마 스퍼터링 처리로 표면처리를 한 PP 필름과 PET 하드코팅된 투명필름과 그 일면에 코팅되며 무기물 및 유기물로 이루어진 가스 투과 방지막이 형성된 가스 차단성 투명 필름에 있어서, 상기 가스 투과 방지막은 건식 및 습식 하이브리드 공정을 통한 두께 0mm 초과 0.2mm 이내의 복합적층박막 구조이고, 가시광선 영역에서 상기 가스 차단성 투명 필름 기준 60% 이상의 광투과성을 갖는 가스 차단성 투명 필름일 수 있다.
- [0047] 가스차단을 위한 세라믹산화물 건식공정을 적용할 수 있다. 세라믹 증착코팅을 통한 기존대비 3배이상 가스차단 특성을 구현할 수 있으며, 복합 박막코팅층을 통한 가스차단 투명 유연 소자 공정을 개발할 수 있다. 건식&습식의 하이브리드 공정을 통한 두께 0.2mm 이내의 복합 적층박막 구조를 구현할 수 있다. 가시광선 영역 (550nm)에서 60%/Film Base 이상 고투광 성능도 얻을 수 있다.
- [0048] 코팅막을 형성하기 위하여 전처리 공정을 수행할 수 있다. 무기계로는 실리콘계 무기질의 TiO₂ 베이스 나노 코팅 또는 SiO₂ 베이스 코팅을 수행할 수 있다.
- [0049] 기저층 접착력 증대를 위한 코팅은 TiO₂ 코팅은 무기질 박막코팅으로 고밀도 나노박막을 구현할 수 있다. SiO₂ 코팅은 무기질 박막 코팅을 구현할 수 있다.
- [0050] 또한, 상기 가스 투과 방지막은 산화규소, 산화알루미늄, 산화티타늄, 산화탄탈륨, 질화규소, 질화알루미늄, 질화티타늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 무기물로 이루어질 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 가스 투과 방지막은 가교구조의 폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol)에 가교밀도를 높이기 위해 크로스 링크제로 인산염계통의 가교제를 사용하고, 내수성을 보완하기 위해 우레탄 아크릴레이트 에멀전을 혼합하며, 발수성을 높이기 위해 알칼계통의 불소화합물을 첨가하는 유기물로 이루어질 수 있다.
- [0052] 접착력이 보강된 유/무기 코팅제는 고분자는 수계 고분자일 수 있다. 접착력 강화를 위한 바인더(binder) 설계는 배리어 코팅 필름용 수용성 PVA(polyvinyl alcohol) 원료의 가교구조가 적용될 수 있다. Cross-linker제로 사용하는 인산염의 가교구조를 도입하여 PVA사슬의 수분차단성을 높일 수 있다. 막의 배리어 특성은 별도로 외부기관에 의뢰하여 OTR(산소투과도) WVTR (Moisture vapor transmission rate) 등의 요구물성을 측정하여 비교하였다.
- [0053] 발수성 우레탄 아크릴레이트를 이용한 PVA 적층필름의 내수성 향상을 위해 적층층의 치밀성이 수분에 의해 낮아지면 기체의 차단효과는 감소하게 되며 이에 대한 개선 방안은 기존의 우레탄 아크릴레이트 에멀전 (PUD)과 폴리비닐알콜(PVA)의 혼합에 의한 내수성을 보완하거나, 발수성의 정도를 높이기 위한 첨가제로 알칼계통의 불소화합물을 처방하여 적층필름의 수분에 대한 표면에너지 낮추거나 폴리비닐알콜(PVA)의 필름 가교밀도를 높여 줄 수 있는 방법을 고안하여 인산염계통의 가교제를 처방할 수 있다.
- [0054] 상기 문제점을 해결하기 위한 본 제조방법 발명은 (a) 플라즈마 스퍼터링 처리로 표면처리하여 젖음(Wettability) 및 부착성능을 높인 PP 필름과 PET 하드코팅된 투명필름을 준비하는 단계; (b) 탄화수소 결합을 포함하는 복합 무기 화합물 전구체를 소정의 산소 부분압비(산소의 부분압/복합 무기 화합물의 부분압)를 유지하면서 플라즈마 화학증착법(PECVD)으로 플라즈마 반응시켜 상기 투명필름 표면에 무기물 배리어층을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계의 산소 부분압비를 높게 변화시켜 형성된 무기물 배리어층 위에 가교구조의 폴리비닐알콜을 습식 코팅하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 차단성 투명 필름의 제조방법일 수 있다.
- [0055] 식품포장용 배리어 필름의 밀봉(hermetic sealing) 및 접착(adhesiveness)을 위한 기술은 일반적으로, 필름 표면과 코팅성분 사이의 예비코팅제라 할 수 있는 프라이머코팅(Primer coating) 과정이 필요하고, 유기 무기하이브리드 실란 커플링제를 이용할 수 있다. PVA 가교구조와 실리카 층상구조로 이루어진 차단막의 부착 성능과 함께 실란 커플링제의 역할이 차단성을 높일 수 있다. PUD 접착성분 이외에 핫 멜트(Hot melt) 접착을 위한 또 다른 접근으로 수계 올레핀 에멀전인 EVA 수용액을 차단성분과 함께 배합할 수 있다.
- [0056] EVA 에멀전은 DAEYOO 제품을 사용하였고, NBR(nitrile-butadiene rubber) Lattex는 국내 KH사의 KNL-860 제품을 처방하였으며, PUD는 국내 KD사의 K-612 제품을 사용하였다.

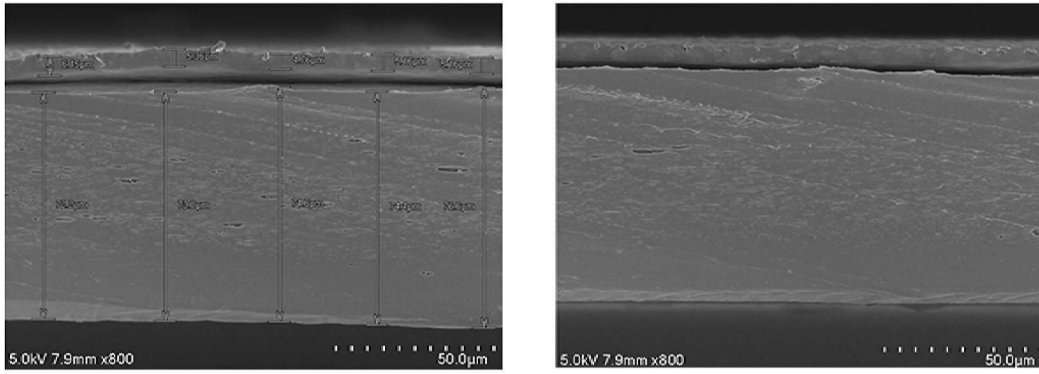
- [0057] 또한, 상기 투명필름 표면과 상기 무기물 코팅성분 사이에 프라이머 코팅을 실시할 수 있다.
- [0058] 또한, 상기 (b) 단계의 산소 부분압비는 1 내지 30일 수 있다.
- [0059] 또한, 상기 가스 투과 방지막은 산화규소, 산화알루미늄, 산화티타늄, 산화탄탈륨, 질화규소, 질화알루미늄, 질화티타늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 무기물로 이루어질 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 가스 투과 방지막은 가교구조의 폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol)에 가교밀도를 높이기 위해 크로스 링크제로 인산염계통의 가교제를 사용하고, 내수성을 보완하기 위해 우레탄 아크릴레이트 에멀전을 혼합하며, 발수성을 높이기 위해 알칼계통의 불소화합물을 첨가하는 유기물로 이루어질 수 있다.
- [0061] 시료는 배리어코팅된 PPT필름, 배리어코팅된 CPP필름 및 복합조합 라미네이션 성능평가를 시행하였으며 적용규격은 ASTM F1249 및 ASTM D3985이다.
- [0062] 도 2는 본원발명의 실시예에 따른 유기 및 무기 하이브리드 코팅공정과 가교공정을 이용한 가스 차단성이 우수한 투명 견과류포장 필름의 복합코팅구조 FE-SEM사진이다.
- [0063] 도 3은 본원발명의 실시예에 따른 유기 및 무기 하이브리드 코팅공정과 가교공정을 이용한 가스 차단성이 우수한 투명 견과류포장 필름의 투명가스차단 광투과율 결과이다.
- [0064] 이상에서 대표적인 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 상세하게 설명하였으나, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상술한 실시예에 대하여 본 발명의 범주에서 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 변형이 가능함을 이해할 것이다.
- [0065] 그러므로 본 발명의 권리범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

도면1

순번	가스차단 특성평가	적용시료	실험결과		적용규격
			1회	2회	
1	배리어필름 (WVTR)	4 PET/PET	6.67	6.72	ASTM F1249
2	배리어필름 (WVTR)	4 CPP/PP	1.85	1.81	ASTM F1249
3	배리어필름 (WVTR)	5 PET/PP	3.07	3.04	ASTM F1249
4	배리어필름 (WVTR)	5 PET/PEI	6.96	7.05	ASTM F1249
5	배리어필름 (WVTR)	5 CPP/PP	1.85	1.81	ASTM F1249
6	배리어필름 (WVTR)	4 PET/PP	3.24	3.21	ASTM F1249
7	배리어 필름 (OTR)	5 PET/PP	30.0	29.9	ASTM D3985
8	배리어 필름 (OTR)	4 PET/PEI	17.6	12.9	ASTM D3985
9	배리어 필름 (OTR)	5 CPP/PP	485.2	486.5	ASTM D3985
10	배리어 필름 (OTR)	5 PET/PET	17.1	12.4	ASTM D3985
11	배리어 필름 (OTR)	4 PET/PP	31.3	31.0	ASTM D3985
12	배리어 필름 (OTR)	4 CPP/PP	479.2	482.0	ASTM D3985

도면2



도면3

